

PAT-NO: JP362253176A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62253176 A

TITLE: CAPSULE TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE, ITS
PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPING METHOD
USING SAID TONER

PUBN-DATE: November 4, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAHARA, TOSHIAKI

KURIMOTO, JUNICHI

GOSEKI, YASUhide

KOSHIO, TOSHIYUKI

OCHI, TOSHIYUKI

USHIYAMA, NAOYUKI

MATSUMOTO, TORU

OSAKI, ICHIRO

WAKAMIYA, KATSUTOSHI

YAMAZAKI, MASUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC

N/A

APPL-NO: JP61097174

APPL-DATE: April 26, 1986

INT-CL (IPC): G03G009/08, B01J013/02

US-CL-CURRENT: 430/110.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a capsule toner which has good fixability to plain paper, provides stable image density and image quality and obviates toner flocculation and the change of electrostatic chargeability by forming core particles of a mixture contg. at least a coloring agent and soft solid material, sticking pulverized inorg. particles near to the surface thereof, and coating the particles with a shell material.

CONSTITUTION: The core particles contg. at least the coloring agent and soft solid material are formed. The formed core particles 1 and the pulverized inorg. particles 2 are subjected to dry mixing so that the pulverized inorg. particles 2 are stuck near to the core particle surface. The surface thereof is coated with the shell material 3 by a phase sepn. method. Waxes, higher fatty acids and the metallic salts thereof or deriv., etc., are used for the soft solid material. Various dyes and pigments are used for the coloring agent. Alumina, titanium dioxide, barium titanate, etc., are used for the pulverized inorg. particles. Magnetic powder such as Fe, Co, Ni, magnetite or

~~hematite is added at 14±70wt% to the core material 1 in the case of the magnetic capsule toner.~~ Various resins are used for the shell material 3.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-253176

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月4日

G 03 G 9/08
B 01 J 13/02

7381-2H
L-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全12頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用カプセルトナー、その製造方法およびそれを用いる
電子写真現像方法

⑰ 特 願 昭61-97174

⑱ 出 願 昭61(1986)4月26日

⑲ 発 明 者	中 原 俊 章	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	栗 本 純 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	後 関 康 秀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	越 尾 敏 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	越 智 寿 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	牛 山 尚 之	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	松 本 徹	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄		

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用カプセルトナー、
その製造方法および
それを用いる電子写真現像方法

2. 特許請求の範囲

(1) 着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子との乾式混合によって該芯粒子の表面近傍に付着されている無機質微粒子と、該芯粒子および該無機質微粒子を被覆している殻とを有することを特徴とする電気的潜像現像用カプセルトナー。

(2) 着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する混合物から芯粒子を形成し、

形成された芯粒子を無機質微粒子と乾式混合して、該芯粒子表面近傍に該無機質微粒子を付着している芯粒子を形成し、

無機質微粒子を付着している芯粒子表面に相分離法によって芯粒子を殻材で被覆することを特徴

とする電気的潜像現像用カプセルトナーの製造方法。

(3) 有機光導電体を有する感光体上に電気的潜像を形成し、

該電気的潜像をカプセルトナーで現像し、該カプセルトナーが、着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子との乾式混合によって該芯粒子の表面近傍に付着されている研磨性無機質微粒子と、該芯粒子および該研磨性無機質微粒子を被覆している殻とを有する電気的潜像現像用カプセルトナーであり、

形成されたカプセルトナー像を転写材へ転写し、

及び転写後の感光体表面をブレードクリーニング手段でクリーニングする、

各工程からなることを特徴とする電子写真現像方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真法、静電印刷法または磁気

記録法において電気的潜像を現像するのに用いられるカプセルトナーに関し、より詳しくは小エネルギー消費で定着可能なマイクロカプセルトナーに関する。

〔従来の技術〕

従来より、電子写真法、静電印刷法または磁気記録法の加き方法は、大量の情報の記録あるいは複写法として広く利用されている。

電子写真法は、一般には光導電性物質からなる感光体上に、その光導電性を利用して電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き被転写材にトナー画像を転写した後、定着して、複写物を得る工程からなる。

電子印刷法は、特公昭42-14342号公報で提案されているように、電界を利用して荷電粉末トナーを記録材料上に導き定着して印刷する方法である。静電記録法は、誘電体層上に電荷の画像を付与し、それに荷電粉末トナーを付着させ定着する方法である。磁気印刷法は、潜像担持体上に磁気

的潜像を形成し、これを磁性材料を含むトナー粉末で現像し、得られたトナー画像を記録材料に転写して定着する方法である。

上記したごとき方法では、得られたトナー画像を永久的に保存可能とするために、紙の如き記録媒体に定着する操作が行なわれる。トナー画像を定着するためには、一般に、熱あるいは圧力の如きエネルギーを消費する手段が使用される。定着に要するエネルギー消費が小さい程、定着のための装置を簡略なものとし得、制御系もより小さく、安全性に対する配慮も少なくでき、保守間隔も長くできる。その場合においても、トナーは、潜像面への運搬時に伴う機械的圧力、あるいは、現像系において定着系および駆動系の如き発熱部からの熱に耐えて、その現像特性を変えることなく、また保存時においてもその性能を維持する必要がある。

定着を容易にするためにトナーの融点を低下させたり、軟質材料を採用することには、耐久性の点で目ずと限界が生ずる。このような限界を克服

するものとして、米国特許第3788994号明細書に開示されているように軟質芯粒子の周囲を硬質樹脂で被覆した、マイクロカプセルトナーの提案がある。しかしながら、このマイクロカプセルトナーは、静的な圧力に対しては、高い耐性を示し、保存時などにはよくその機能を発揮するものの、動的な圧力にはもろく摩擦によって徐々に破壊され、特に熱的環境が低温または高温の場合、短時間で破壊される傾向がある。摩擦に対して、十分な強度を与えるために外殻の厚みを増すことは、定着性を劣化させることになる。厚膜のマイクロカプセルを得ることは、従来公知のマイクロカプセル化法では、カプセル化に長時間を要するとか、数 μ ～数10 μ サイズの極めて小さなトナーであっては、凝集塊や、遊離した殻材のみの粒子を生じたりしてトナーとしての性能を低下させやすい。したがって、定着性を害さない程度に薄い殻材に覆われ、かつ強度の高いマイクロカプセルトナーの開発が望まれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、上述の如き問題点を解消したカプセルトナーを提供することにある。

本発明の目的は、長時間摩擦されても劣化することの少ないカプセルトナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、小さなエネルギーで定着可能なカプセルトナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、保存中にケーキングを起すことなく、流動性の良好なカプセルトナーを提供することにある。

本発明の目的は、普通紙に対して、従来よりも低圧力で、良好な定着性を有し、カプセルトナーに外添された流動性付与剤の如き自由粒子形態の外添剤が、多数枚複写を行なっても、減少することが少なく、従って安定した画像濃度及び安定した画質を与え、その所期の作用を安定的に発揮し得るカプセルトナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、長期にわたり連続使用した際も初期の特性を維持し、トナー凝集や帯電特

性の変化の少ないカプセルトナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、鮮明な色彩の画像の得られるカプセルトナーを提供することにある。

本発明の更に他の目的は、上記のようなカプセルトナーの効率的な製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明のカプセルトナーは、上述の目的の達成のために開発されたものであり、芯粒子とこれを被覆する殻材とからなり、芯粒子の表面近傍に無機質微粒子を存在させてなることを特徴とするものである。

本発明のカプセルトナーの製造方法は、樹脂質芯粒子と無機質微粒子とを混合して芯粒子表面に無機質微粒子を付着（埋没を包含する）させ、該無機質微粒子を付着させた芯材粒子を殻材樹脂により被覆することを経とするものである。

具体的には、本発明は着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子の

表面近傍に付着されている無機質微粒子と、該芯粒子および該無機質微粒子を被覆している殻とを有する電氣的潜像現像用カプセルトナーを提供することを目的とする。

さらに、本発明の目的は、着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する混合物から芯粒子を形成し、

形成された芯粒子を無機質微粒子と混合し、該芯粒子表面近傍に該無機質微粒子を付着している芯粒子を形成し、

無機質微粒子を付着している芯粒子表面に相分離法によって芯粒子を殻で被覆する電氣的潜像現像用カプセルトナーの製造方法を提供することにある。

別の本発明の目的は、有機光導電体を有する感光体上に電氣的潜像を形成し、

該電氣的潜像をカプセルトナーで現像し、該カプセルトナーが、着色剤および軟質固体状物質を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子の表面近傍に付着されている研磨性無機質微粒子と、該芯

粒子および該研磨性無機質微粒子を被覆している殻とを有する電氣的潜像現像用カプセルトナーであり、

形成されたカプセルトナー像を転写材へ転写し、

及び転写後の感光体表面をブレードクリーニング手段でクリーニングする、

各工程からなる電子写真現像方法を提供することにある。

マイクロカプセルトナーは、第1図に模式的に示してある如く芯粒子1の表面近傍に無機微粉末2を充填したことにより、剛性ならびに耐熱性が向上するため、極めて薄い殻3であっても、保存中あるいは現像のための攪拌あるいは搬送過程における摩擦、更には摩擦熱ならびに装置から発生する熱に対して耐久性があり、カプセルトナー本来の形態ならびに機能を良好に維持することができる。殻材厚さが薄く抑えられているため、加圧を均一に行なう上で障害になりにくいこと、ならびに本発明の芯物質は、加圧時の流動性を阻害す

るものが少ないことなどの理由により、定着のためのエネルギー消費は低く抑えられる。

本発明に用いる芯材料としては、好ましい定着性を示す軟質固体状物質が利用される。このような物質としては、ワックス類（密ろう、カルナウバろう、マイクロクリスタリンワックスなど）、高級脂肪酸（ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸など）、高級脂肪酸金属塩（ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛など）、高級脂肪酸誘導体（メチルヒドロキシステアレート、グリセ^ロルモノヒドロキシステアレートなど）、ポリオレフィン（低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリ4-ブチエチレンなど）、オレフィン共重合体（エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合

体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂など)、スチレン系樹脂(低分子量ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(モノマー重量比5~30:95~70)、スチレン-アクリル系化合物共重合体など)、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂(酸価10以下)、ゴム類(イソプレンゴム、ニトリルゴム、塩化ビムなど)、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、クマロン-インデン樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂、シリコン樹脂などがあり、これらの中から単独又は組合せて用いることができる。

芯粒子に含有される軟質固体状物質中には、温度100℃における溶解粘度が1~100cps、好ましくは1~30cpsを示すワックス類または低分子量重合体を30重量%以上、好ましくは50~95重量%含有されるのが良い。

本発明のカプセルトナーの芯材中には着色剤が含有され、着色剤として各種の染料および顔料が

含まれる。このような染料および顔料としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンプラックSM、ファースト・エローG、ベンジジン・エロー、ビグメント・エロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFRR、ビグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ビグメントブルー、プリリヤント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン・ファーストエローCGG、カヤセットY863、カヤセットYG、スミブラスト・エローGG、ザボンファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、スミブラストオレンジG、オラゾール・ブラウンB、ザボンファーストスカーレットGG、アイゼンスピロン・レッド・BEHまたはオイルピンクOPが適用できる。

1 1

カプセルトナーを磁性カプセルトナーとして用いる場合、芯材中に磁性粉を混合する。磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルの加き強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はカプセルトナー重量に対して15~70重量%、好ましくは20~50重量%が良い。

磁性粉の芯粒子中における分散性の向上および耐湿性を向上させる目的で、疎水化処理された磁性粉を用いることが好ましい。疎水化処理は、磁性粉100重量部に対して、0.01~5重量部のチタンカップリング剤、シランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤の加き処理剤により、疎水化処理される。疎水化処理は一般には乾燥させた磁性粉末を各種ミルで攪拌し、攪拌中に、カップリング剤をトルエン、ベンゼンの加きカップリング剤が可溶な溶剤に溶解させたものを十分に分散される速度で滴下混合し反応させた後、溶剤及び反応副生成物を蒸発させ除去することにより行

1 3

1 2

なわれる。

本発明のカプセルトナーの芯材の造粒法としては、通常の粉碎法では芯材バインダーが軟質あるいは低融点であるために融着を起こしやすく、冷却しながら粉碎する必要があるため好ましくない。上記バインダーおよび着色剤を溶解状態で混合した後、噴霧冷却する方法あるいは温水中に分散懸濁して、粒子化後、冷却固化させる方法が好適である。

このような方法で得られる芯粒子は、真球に近い形状となり、これが最終的に得られるカプセルトナーの形状に反映して、摩擦に対してより耐久性の良いカプセルトナーを与える。芯粒子は好ましくは1~50 μm 、より好ましくは5~20 μm の範囲の粒径を有する粒子が良い。

本発明においては、上記のようにして得られた芯粒子に無機質微粒子を外面混合して、芯粒子表面に無機質微粒子を付着させる。

本発明に用いる無機微粉体としては、例えば、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チ

1 4

タン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、各種無機酸化物顔料、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ微粉体、ケイ酸塩、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、二硫化モリブデンの如き粉末ないし粒子が挙げられる。無機質微粒子としては、通常非磁性のものが用いられる。これらの無機微粉体は、表面に疎水基を有するものが好ましく、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイルの如き疎水化剤で処理されたものが良い。無機質微粒子としては、芯材粒子よりも微小な寸法を有するものが用いられ、 N_2 吸着によるBET法による比表面積が $0.5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく用いられる。さらに、無機質微粒子としては、水および

15

得られた外添混合物を、そのままカプセル化工程に供給しても良い。

本発明におけるコア粒子表面近傍とは、芯粒子と無機質微粒子との乾式混合によって無機質微粒子が芯粒子に埋没または半埋没される領域であり、表面から芯粒子直径の $1/5$ 以内、好ましくは $1/10$ 以内の深さの表層部分をいう。無機質微粒子の90重量%以上、好ましくは95重量%以上が、表面近傍に偏在することが好ましい。

上記のようにして得られた無機質微粒子を付着させたコア粒子を、殻材により被覆する。

殻材としては、公知の樹脂が使用可能であり、次の様なモノマー類から成る樹脂が挙げられる。

スチレン、p-クロルスチレン、p-ジメチルアミノスチレンなどのスチレン及びその置換体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチルエステルなどのアクリル酸ある

有機溶媒に実質的に不溶で耐性を示し、 300°C までの温度に熱安定性を有するものが好ましい。

本発明に於て、これら無機微粉体は、コーヒーミル、粉砕器、ヘンシェル^にの如き粉体混合機あるいは粉砕機を使用して、コア粒子に、好ましくは加温下で（例えば $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度の加温下で）、乾式混合されることによって付着される。無機微粉体が付着されたコア粒子は次いでカプセル化される。その添加量は芯粒子重量に対して0.01重量%以上、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.2～5重量%の範囲で用いられる。このような外添混合操作により、無機質微粒子をコア粒子の表面あるいは表層に埋め込まれた状態で付着させる。

このような外添混合操作においても、多少の無機質微粒子は、コア粒子に付着せずに、単に自由粒子としてコア粒子と混合した状態となり得るが、このような付着していない無機質微粒子も、引続くカプセル化操作において殻材中に取り込まれて殻材の補強に役立つので、上記のようにして

16

いはメタクリル酸のエステル；無水マレイン酸あるいは無水マレイン酸のハーフエステル、ハーフアミドあるいはジエステルイミド、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールなどの含窒素ビニル；ビニルホルマール、ビニルブチラールなどのビニルアセタール；塩化ビニル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどのビニルモノマー；塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのビニリデンモノマー；などのモノマーが挙げられ、またポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、エポキシ樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンオキサイドのようなポリエーテル樹脂あるいはチオエーテル樹脂、などの単独重合体、あるいは共重合体、もしくは混合物が使用できる。

これら重合体を外殻とするカプセルトナーを得るには、種々のカプセル化技術を利用することができるが、相分離法が本発明において好適に使用

17

18

できる。本発明に好ましく使用し得る相分離法とは、固形状のカプセルトナーの芯粒子を形成する軟質固体状物質に対して極めて低い溶解度または実質的に不溶解性を有し且つ殻材に対して良好な溶解性を示す良溶解性溶媒に殻材を溶解し、殻材を溶解している前記良溶解性溶媒の溶液に芯粒子を分散して分散液を調製し、調製された分散液に上記良溶解性溶媒とは均一に混合するが、殻材に対して低溶解性の貧溶解性溶媒を徐々に添加することにより芯粒子表面に殻材を析出させる方法という。

良溶解性溶媒としては、例えばジメチルフォルムアミドが挙げられ、貧溶解性溶媒としては例えば水、メチルアルコール、エチルアルコール、または炭素数5～8個の炭化水素が挙げられる。

得られる本発明のカプセルトナーは、0.05～1.0 μm 、好ましくは0.1～0.8 μm の厚さの外殻を有し、体積平均粒径が1～50 μm 、好ましくは約5～20 μm のマイクロカプセルとなり、そのコア粒子表面近傍には、無機質微粒子が存在する

形態を有する。

本発明のカプセルトナーは体積固有抵抗が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以上、特に $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上の絶縁性を有することが好ましい。ここで言う体積固有抵抗は、トナーを100kg/cm²の圧で成型し、これに100V/cmの電界を印加して、印加後1分を経た後の電流値から換算した値として定義される。

本発明のカプセルトナーには、先にも述べたように、更に荷電制御剤、流動性付与剤、着色剤等の目的でカーボンブラック、各種染料、疎水性コロイド状シリカの如き電子写真用外添剤を外添混合することができ、それらの添加効果を安定的に発揮せしめることができる。本発明のカプセルトナーにはさらに研磨性無機質微粒子を外添させてもよく、研磨性無機質微粒子としては金属酸化物、窒化物、炭化物が好ましく用いられる。その具体例を挙げれば金属酸化物としては、酸化スズ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、三二酸化鉄、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウ

19

ム、チタン酸バリウムがあり；窒化物としては、四三窒化チタン、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化チタンがあり；炭化物としては、炭化ホウ素、炭化ケイ素、炭化タングステン、炭化チタンがある。本発明における研磨性無機質微粒子は、カプセルトナーを強化する働きを有するほか、主たる作用として、画像定着前、現像転写、感光体上のクリーニングなどの工程においてカプセルトナーの一部が破壊され、感光体上へのフィルミング、融着が生じた場合に、研磨性無機質微粒子の働きによって除去することにある。これら外添成分はカプセルトナー100重量部に対して0.1～5重量部程度が適当である。

本発明によれば、無機質微粒子を外添混合により付着させた芯材粒子を殻材樹脂により被覆することにより、無機質微粒子を強固に保持し、その効果を長期にわたって安定的に発揮させることができるカプセルトナーが得られる。

本発明のカプセルトナーは、保存中あるいは現像のための攪拌あるいは搬送過程における摩擦

20

力、摩擦熱ならびに装置から発生する熱に耐えてトナー本来の形態ならびに機能を維持することができる。さらに、定着のためのエネルギーは低く抑えられるという極めて有用な特性を有する。

さらに、本発明は有機光導電体を有する感光体を使用した現像法用のカプセルトナーとして有用である。有機光導電体を用いる感光体（以下、OPC感光体と略称）は、光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛あるいはアモルファスシリコンの如き無機光導電性材料を用いる感光体より、成膜性、軽量性の点で優れている。従来は感度の点が問題であったが、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造の感光体とした電子写真感光体の採用により、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度の点を含めて改善されてきている。この様な、電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871882号明細書などに開示されている。

しかし、有機光導電体を用いるOPC感光体の表面を形成する電荷輸送層が電荷輸送物質と成膜化

21

22

のための高分子バインダーを含有するために、有機樹脂粘着剤を用いたトナーまたはカプセルトナーと親和性が高く、セレンやアモルファスシリコンの如き無機感光体に比べトナーがOPC感光体表面に付着しやすいという問題がある。特に圧力定着性のトナーを用いる場合には、必然的に軟質材料が使用されているため、感光体表面上へのトナーの付着現象が顕著に起こりがちである。

本発明のカプセルトナーは、研磨性を有する無機質微粒子を芯粒子表面近傍に付着させた芯粒子を殻材で被覆する形態を有し、研磨性無機微粒子を強固に保持してこれを有効に利用し、且つマイクロカプセルトナーは研磨材粒子により強化されている。このため、特に有機光導電体を用いるOPC感光体と圧力定着性カプセルトナーの組合せにおいて問題であった、OPC感光体上でのカプセルトナーの破壊によるカプセルトナー材料の融着、フィルミングの現象が起こりにくくなっているほか、起こった場合にも、研磨性無機質微粒子の有効利用により、その現像特性に対する悪影響

を効果的に除くことが可能になる。

第4図に本発明に使用される電子写真法の一実施例を示す。

17は有機光導電体から成る感光ドラム(OPCドラム)で、矢印21の方向に回転する。18は感光ドラム17上の電荷の消去及び帯電の均一性をはかるための露光ランプ、19は感光ドラム17上に均一に電荷を与えるコロナ帯電器、20は帯電器19により均一に帯電された感光ドラム17上の電荷を一部消去し、潜像を形成するための原稿反射光又はレーザー光等から成る原稿露光、22は該潜像を本発明にかかるカプセルトナーで現像するための現像機、23は現像機22で現像された感光ドラム17上の現像像を転写材24に転写するための転写帯電器、25は感光ドラム17上の転写残のトナーをクリーニングするためのクリーニングブレードで、図に示すように感光ドラムの回転方向21に対抗する方向に設置している。クリーニング手段としてはブレードクリーニングが好ましく、ブレード部材としてはウレタンゴムの如き弾性ゴム部材が良

2 3

い。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明する。

実施例 1

芯物質は、ハイワックス200P(三井石油化学製)20重量部、パラフィンワックス155(日本精細製)80重量部、フタロシアニンブルー5重量部を150℃で熔融混合し、スプレードライヤーで造粒後、乾式分級を行なうことにより、粒径が $10.3\mu\text{m} \pm 5.0\mu\text{m}$ であり、球形状のコア粒子が得られた。

一方、乾式法で合成されたシリカ微粉体(比表面積:約 $130\text{m}^2/\text{g}$)100重量部を攪拌しながら側鎖にアミンを有するアミノ変性シリコンオイル(25℃における粘度70cps、アミン当量830)12重量部を噴霧し、温度をおよそ250℃に保持して60分間で処理した。

前記コア粒子1kgに処理シリカ微粉体20gをヘンシェルミキサー10B型(三井三池製作所)に

2 5

で、温度45℃回転目盛10(約3300~3500r.p.m.)で4分間の条件で外混混合した。次いで上記のコア粒子と処理シリカ微粉体との外混付着混合物を、有機相からの相分離方法(殻材を溶解しているジメチルフォルムアミドの溶液にコア粒子を分散し、分散液に水を徐々に添加)によりスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート(モル比80/10)共重合体で、約 $0.4\mu\text{m}$ の膜厚で被覆し、カプセル化粒子を得た。得られたカプセル化粒子100gに、上記のアミノ変性シリコンオイルで処理したシリカ微粉体1.0gを更に、室温で外混混合し、カプセルトナーを得た。このカプセルトナーをマイクロームにより切断し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、殻材表面のシリカに加えてカプセルトナーの芯材と殻材との界面および芯粒子の内側(表面近傍)にシリカ微粉体が存在しているのが確認された。

このカプセルトナー12gに対し、キャリア(日本鉄粉製EFV250/400)88gを混合して現像剤とし、負の静電荷を有する潜像を現像した後、上質

2 4

2 6

紙上に転写した。トナー画像を有する被転写紙を両端から、圧接力を加えられるようにした2本の加圧ローラーからなる圧力定着機を通したところ、10kg/cm²の線圧力で、ほぼ完全な定着性を示し、画像濃度は、1.6でありカブリのない鮮明な反転画像が形成され、良好であった。さらに、A4サイズの原稿で3,000枚の連続耐久試験を行ったところ、画像濃度が1.4以上であり、カブリのない良好な画像が安定して得られた。

耐久試験前後のトナー表面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、カプセルトナーに外添したシリカ量に有意差は認められなかった。

比較例1

アミノ変性シリコンオイルで処理したシリカ微粉体をコア粒子へ外添混合しない以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。

初期画像は、実施例1と同等に、画像濃度1.5であり、カブリのない鮮明な反転画像が形成され、定着性も良好であったが、3,000枚の連続耐久試験に於て、耐久試験枚数とともに濃度低下

(画像濃度1.0)し、カブリも発生した。感光体表面へのフィルミング及び現像スリーブの両端に若干の融着が見られ、トナー表面を走査型電子顕微鏡観察したところ、耐久試験後に於て、前に比べてカプセルトナーに外添したシリカ量の明らかな減少が見られた。

実施例2

実施例1のコア粒子に対する外添剤として、アミノ変性シリコンオイルで処理したシリカ微粉体の代わりに、5重量%のインプロボキシチタントリイソステアレート(日本曹達製TIS)で処理した酸化チタン(平均粒径0.1μm)を用いたことを除いては、実施例1と同様の操作をおこないカプセルトナーを調製した。実施例1と同様に於て、複写試験をおこなったところ、良好な結果が得られた。耐久試験後に於るカプセルトナーに外添したシリカ量は若干減少していたが複写には影響がなかった。

実施例3

実施例1のコア粒子に対する外添剤としてアミ

27

ノ変性シリコンオイルで処理したシリカ微粉体の代わりに、3重量%のインプロボキシチタントリイソステアレートで処理した炭化ケイ素(平均粒径0.38μm)を用いたことを除いては、実施例1と同様に行なってカプセルトナーを調製した。

実施例4

分子量3000の低分子量ポリエチレンワックス30重量部、155下パラフィンワックス70重量部にFe₃O₄70重量部を予備分散したものを、140℃でアトライターで分散、混合、混練した。次いで得られた熔融混合物を180℃の空気を用いて、二流体ノズルより、50℃の空気中に噴霧し、サイクロンにより回収し、1~20μmの球形磁性芯材粒子を得た。

上記で得られた芯材粒子1000重量部と酸化チタン(BET比表面積39.7m²/g、粒径0.04μm)20重量部とをヘンシェルミキサー10B型(三井三池製作所製)にて、回転目盛10で2分間攪拌混合した。ついで、この混合物100重量部を、ジメチル

28

アミノエチルメタクリレート-スチレン共重合体(共重合比10:90;分子量25,000)10重量部をジメチルフォルムアミド(DMFと略称)400重量部に溶解した溶液内に分散し、攪拌しつつ水を滴下して、ジメチルアミノエチルメタクリレート-スチレン共重合体を相分離させ、芯材粒子を包囲せしめた後、さらに水を加えることにより硬化させて、最終的に約20重量%の酸化チタンを含有する厚さ約0.4μmの殻材層を有するカプセルトナー単粒子を得た。

得られたトナーは正荷電性を示し、OPC感光体及びウレタンゴムブレードクリーニング部材が具備されている電子複写機PC-12(キャノン社製)の現像機に充填し、両出しを行なったところ、鮮明でかぶりもなく、高画像濃度の転写画像を得た。

この未定着画像の定着性を試験したところ、線圧12kg/cm²で圧力定着が可能であり、また恒温槽で放置したところ、80℃で十分な熱定着が可能であった。ここで、定着性は、1cm²の底面積を有

29

30

する50gの重りにより、坪量20g/m²のシルボン紙C(芳賀作紙店)を介して上質紙上の定着画像を1往復摺擦し、摺擦前後のトナー画像濃度差が5%以下になる点を定着点とした。

使用した現像機の現像部の構成を模式化すると、第2図のようになる。ドラム11とスリーブ12間の距離は300μm、スリーブ12とブレード14との距離は100μm、固定磁極13は、ブレード14との対向部で最高650ガウスを示すものを使用した。スリーブ12はドラム11と順方向に、86mm/secの速度で回転するものであった。

ドラム11とスリーブ12との間には、周波数1.6kHz、Vp-p(ピーク・トゥ・ピーク電圧)1.3kVの交流バイアスと-400Vの直流バイアスを印加し、ドラム11上の感光体には暗部で-700Vの静電像を形成した。

耐久試験として、白紙原稿を通して、ほとんどトナー消費が無い状態で、複写動作を繰返し、6時間毎にトナーを採取し、コールターカウンターModel TA-II(コールターカウンター社製)

にて粒度を検査したところ、第3図に曲線Aとして示すごとく、24時間後も、初期とほとんど粒度変化はなく、画像原稿を複写したところ複写画像はと初期と変わらぬ鮮映さと、画像濃度を保っていた。現像機中のシール部あるいは現像スリーブ上の融着も見られなかった。

このトナーを直径50mmの円筒中に、500mmの厚さに充填し、温度50℃で1週間放置したが、ケーキングは見られず、これを用いて上記と同様に複写操作を行なったところ、良好な画像が得られた。

比較例2

酸化チタンを使用しない以外は、実施例4と同様にしてカプセルトナーを得た。このカプセルトナーを実施例4と同様にして、西出しを行なったが初期は鮮明でかぶりもなく高画像濃度であった。定着性も、線圧12kg/cm²で圧力定着が可能であり、80℃で充分な熱定着性を示し、実施例4のカプセルトナーと差は見られなかった。

このカプセルトナーを用い、実施例4と同様に

3 1

して耐久試験を行なったところ、6時間位から、現像器シール部で回転するスリーブ2と接する部位において、カプセルトナーの融着物が目に見えて多くなり、24時間後にはスリーブの回転が円滑でなくなり、更にスリーブ端部のカプセルトナー融着により潜像支持ドラムと接触するようになり、正規の間隙をとることが出来なくなった。カプセルトナーの現像性も劣化しており、画像濃度も低下し、粗い画像となった。この時のホッパー中のカプセルトナーには100メッシュのふるいを通過しないトナー融着物が見られ、現像スリーブ上に筋状にトナーがコーティングされない部分ができた。

コールターカウンターによるホッパー内スリーブ上トナーの粒径推移を第3図中にグラフBとして示す。粒度測定は、界面活性剤を入れた食塩水中に、採取したトナーを投入し、5秒間、超音波分散したもので行なった。

スタート時、体積平均径で11.5μmであったものが、24時間後には、18.7μmにまで増大する

3 3

が、超音波分散時間を5分以上にすると、ほぼ初期粒度に戻った。ホッパー内トナーに疎水性コロイダルシリカのような流動化剤を添加し、ヘンシェルミキサーで混合すると、粒度的には、一部の融着片を除いて、元の粒度になるが劣化した現像性はもはや回復しなかった。

実施例5～9

酸化チタンに替えてアルミナ、ジルコニア、炭化硅素、窒化チタン、窒化ホウ素を使用する以外は実施例4と同様にして、カプセルトナーを得た。得られた各カプセルトナーの特性および複写試験結果を表1に示す。表1には実施例4および比較例2についても併記した。

3 4

表 1

	芯100gに対する重量比 (%)		無機微粒子の物性		体積平均径		画像濃度	
	無機微粒子	外殻	平均粒径	BET比表面積	初期	22時間後	初期	24時間後
実施例4	酸化チタン (2%)	・(10%)	0.04 μm	39.7 m^2/g	11.5 μm	12.0 μm	1.50	1.47
実施例5	アルミナ(0.5%)	〃	0.20 μm	13.5 m^2/g	11.8 μm	12.4 μm	1.53	1.50
実施例6	ジルコニア (5%)	〃	0.028 μm	10 m^2/g	11.8 μm	12.3 μm	1.49	1.43
実施例7	炭化硅素 (1%)	〃	0.083 μm	22.5 m^2/g	12.0 μm	12.1 μm	1.51	1.49
実施例8	炭化チタン (1%)	〃	0.077 μm	16 m^2/g	11.8 μm	11.9 μm	1.48	1.42
実施例9	窒化ホウ素(0.5%)	〃	0.5 μm	4 m^2/g	12.2 μm	12.2 μm	1.45	1.46
比較例2	—	〃	—	—	11.5 μm	18.7 μm	1.53	1.68

・ …ジメチルアミノエチルメタクリレート-スチレン共重合体

35

実施例10

ミクロクリスタリンワックス (mp. 92℃)	40重量部
パラフィンワックス (mp. 85℃)	80重量部
カーボンブラック (Raven 3500)	4重量部
疎水化処理されたマグネタイト (A2系カップリング剤 (商品名: A2-N, 味の素調製で疎水化処理済))	55重量部

上記混合物をMXM ミキサー (小田製作所製) により混合溶解させた後に、120℃に加熱したアトライター (三井三池製作所製) に投入し、200r.p.m.で、5時間分散させた後に、N-ドデシルジメチルアミン7重量部を添加してさらに30分間分散を行なって溶解物を調製した。

20L アジホモミキサー (特殊機化製) に水20L及びシリカ (エアロゾール 200) 40g を入れ加熱ジャケットにより85℃に加熱して分散媒体とした。これに前記溶解物2kgを投入し、周速20m/secの攪拌により、造粒を行なったところ、

約30分にて数平均粒径7.8 μm 、重量平均粒径12.3 μm の微粒子となった。これを氷30kgを入れた容器中に投入して急冷させ、さらにこの液中に苛性ソーダ400gを投入し、24時間攪拌後、遠心分離機を用いてろ過、水洗をくり返し、分散液中の残存シリカおよび、苛性ソーダを除去した後、40℃の通風乾燥機により乾燥させて、芯粒子を得た。

この芯粒子の表面及び切片を電子顕微鏡により観察したところ、表面上に磁性体はなく、内部には磁性体が十分に分散された微粒子であった。さらにこの芯粒子1kgに湿式シリカ20gをヘンシェルミキサーにて温度41℃にて外殻混合し、粒径0.20 μm の二酸化チタン10gを芯粒子に付着させた。殻材樹脂としてのスチレン/ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体12gを、1kgのDMFに溶解させた溶液中に上記芯粒子を投入し、ホモミキサー (特殊機化製) で十分に攪拌しながらゆっくりと冷水を滴下していき殻材の析出が終ったところでこれを遠心ろ過機を用いてろ過、

水洗をくり返し、40℃で十分に乾燥した。これを電子顕微鏡により観察したところ微材に均一に覆われていて芯粒子表面近傍に酸化チタンが存在するマイクロカプセルトナーが得られた。

得られたカプセルトナー粉末100gに対して湿式シリカ0.5gを加えて攪拌し、ふるいにかけた後にOPC感光体及びウレタンゴム製クリーニングブレードを具備しているキャノン社製PC-20改造機により画出しを行なったところ3000枚の連続複写試験において良質な画像が連続して得られた。

実施例11

パラフィンワックス (sp. 70℃)	80重量部
カルナバワックス (sp. 80℃)	40重量部
カーボンブラック (Raven 3500)	4重量部
疎水化処理されたマグネタイト	70重量部

上記混合物を実施例10と同様にMMミキサーとアトライターを用いて溶解分散を行なった後に、N-ドデシルジメチルアミン5重量部を加えてさらに30分間分散させた。次いで、実施例10とほぼ同

様に20ℓアジホモミキサーに水20ℓ及びシリカ(エアロジル1300)30gを入れ、95℃に予熱しておいた分散媒中へ、前記の溶解物2kgを投入し、周速17.5m/secで攪拌して造粒を行なったところ約20分間で数平均粒径7.8 μ m、重量平均粒径12.5 μ mの微粒子が得られた。これを実施例10と同様の手段により後処理した後に乾燥して、芯材粒子を得た。この粒子を同様に観察したところ、磁性体粒子は芯粒子表面には存在せず芯粒子中に良好に分散していた。

この芯粒子を実施例10に示すのと同様な方法により疎水性乾式シリカを芯粒子に付着させた後にカプセル化し、後処理をほどこして、乾燥されたマイクロカプセルトナーを得た。これを電子顕微鏡により観察したところ芯粒子表面近傍にシリカが付着されたマイクロカプセルトナーであった。

4. 図面の簡単な説明

添付図面中、第1図は本発明のカプセルトナーの断面を概略的に示す図であり、第2図は、本発

3 8

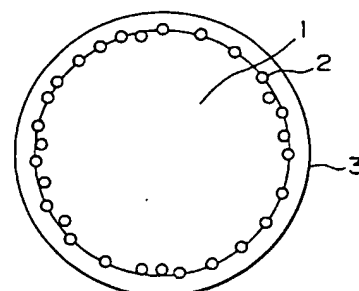
明の実施例ならびに比較例にかかる磁性カプセルトナーの耐久性を評価するために用いた現像器の要部模式断面図を示し、第3図は耐久試験中のカプセルトナー粒径変化を示すグラフであり、第4図は、本発明に使用される電子写真法の一例を示す概略図である。

- 1…芯粒子、2…無機微粉末、3…殻、
- 11…ドラム、12…スリーブ、13…固定磁性、
- 14…ブレード、15…カプセルトナー、
- 16…容壁、17…OPCドラム、18…露光ランプ、
- 19…コロナ帯電器、20…原稿露光、
- 21…ドラム回転方向、22…現像機、
- 23…転写帯電器、24…転写材、
- 25…クリーニングブレード。

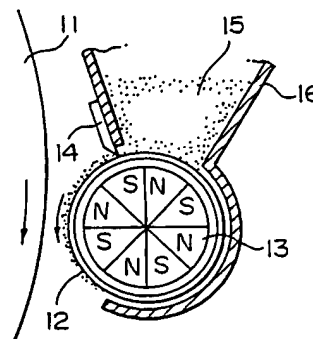
出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善雄

4 0

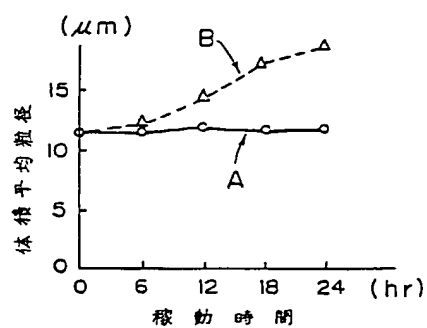
3 9



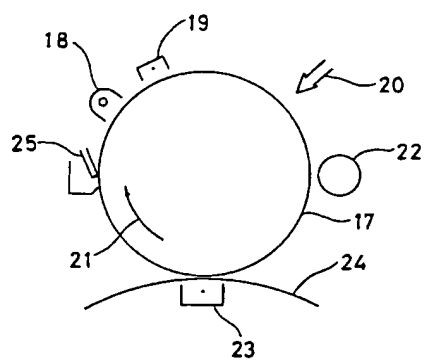
第1図



第2図



第3図



第4図

第1頁の続き

⑫発明者	大崎	一郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑫発明者	若宮	勝利	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑫発明者	山崎	益夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内